

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-161342

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/083

G 0 3 G 9/08

1 0 1

9/08

3 7 4

9/10

3 7 5

9/10

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平8-334758

(22) 出願日

平成8年(1996)11月29日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢田 芳雄

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 伊東 直樹

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 電子写真用現像剤

(57) 【要約】

【課題】 転写効率が良好であり、長期にわたり高濃度、高画質画像を得ることができ、高温多湿下でも黒ベタムラの発生のない電子写真用現像剤を提供する。

【解決手段】 脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタン（比表面積80～120m<sup>2</sup>/g、疎水化度50～80重量%、アルミナ含有量0.4～1.1重量%）と疎水性シリカとを外添した磁性トナー粒子100重量部に対しキャリア粒子を10～40重量部混合した電子写真用現像剤とする。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂および磁性粉を含有する磁性トナー粒子と、キャリア粒子とを混合した電子写真用現像剤において、

前記磁性トナー粒子が、脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンと、疎水化シリカとを添加したものであり、

前記超微粒子酸化チタンが、比表面積  $80 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、疎水化度  $50 \sim 80$  重量%、アルミナ含有量  $0.4 \sim 1.1$  重量%であり、

前記磁性トナー粒子  $100$  重量部に対し前記キャリア粒子を  $10 \sim 40$  重量部混合した電子写真用現像剤。

【請求項 2】 前記脂肪酸アルミニウムの脂肪酸部分の炭素数が  $15 \sim 20$  である請求項 1 の電子写真用現像剤。

【請求項 3】 前記磁性トナー粒子における前記超微粒子酸化チタンの添加量が 1 重量%未満である請求項 1 または 2 の電子写真用現像剤。

【請求項 4】 前記磁性トナー粒子の平均粒子径が  $5 \sim 12 \mu\text{m}$  である請求項 1～3 のいずれかの電子写真用現像剤。

【請求項 5】 前記キャリア粒子の平均粒子径が  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  である請求項 1～4 のいずれかの電子写真用現像剤。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真法における静電潜像を現像するための電子写真用現像剤に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 近年、電子写真法を用いた機器には複写機その他、プリンター、FAX などがあるが、これらの現像方式はトナーおよびキャリアなどを用いる 2 成分方式とキャリアを用いずトナー内部に磁性体を含有するトナーを用いる磁性 1 成分方式、さらにトナー中に磁性体を用いない非磁性 1 成分方式が知られている。

【0003】 また、現像剤用のトナーは流動性向上の目的でシリカ微粉体、酸化チタン微粉体等が一般に使用されているが、帯電の安定性が十分ではなく、さらに流動性付与の効果も十分に満足できるものではなかった。

【0004】 そこで、特開平 2-109058 号、特開平 4-40467 号、特開平 4-70847 号、特開平 4-340558 号の各公報により酸化チタン微粉体にシリコンオイルやカップリング剤等により表面処理を施し、疎水性を付与し帯電の安定性、流動性、分散性の向上を図る方法が提案されている。

【0005】 しかしながら、従来提案されている酸化チタン微粉体は、各環境下における帯電性を安定させる目的で処理剤を多量に使用し疎水化度を上げるため、酸化チタン微粉体が凝集しやすく流動性向上に必ずしも有効ではなく、結果として転写性が悪化したり、長期使用に

より濃度や画質の低下が生じたり、高温多湿下の使用で濃度や画質が低下したり濃度ムラが発生したりする。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、転写効率が良好であり、長期にわたり高濃度、高画質画像を得ることができ、高温多湿下でも黒ベタムラの発生しない電子写真用現像剤を提供することである。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】 このような目的は、下記の発明によって達成される。

【0008】 (1) 少なくとも結着樹脂および磁性粉を含有する磁性トナー粒子と、キャリア粒子とを混合した電子写真用現像剤において、前記磁性トナー粒子が、脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンと、疎水化シリカとを添加したものであり、前記超微粒子酸化チタンが、比表面積  $80 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、疎水化度  $50 \sim 80$  重量%、アルミナ含有量  $0.4 \sim 1.1$  重量%であり、前記磁性トナー粒子  $100$  重量部に対し前記キャリア粒子を  $10 \sim 40$  重量部混合した電子写真用現像剤。

【0009】 (2) 前記脂肪酸アルミニウムの脂肪酸部分の炭素数が  $15 \sim 20$  である上記 (1) の電子写真用現像剤。

【0010】 (3) 前記磁性トナー粒子における前記超微粒子酸化チタンの添加量が 1 重量%未満である上記

(1) または (2) の電子写真用現像剤。

【0011】 (4) 前記磁性トナー粒子の平均粒子径が  $5 \sim 12 \mu\text{m}$  である上記 (1)～(3) のいずれかの電子写真用現像剤。

【0012】 (5) 前記キャリア粒子の平均粒子径が  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  である上記 (1)～(4) のいずれかの電子写真用現像剤。

【0013】 なお、特開平 4-452 号公報には、脂肪酸金属塩で処理した酸化チタンを含有するトナーが開示されている。しかし、ここで開示されるものは非磁性トナーである。したがって、本発明と異なり、酸化チタンの疎水化度、アルミナ含有量については全く記載されていない。

**【0014】**

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】 本発明の電子写真用現像剤は磁性トナー粒子とキャリア粒子を含むものである。

【0016】 本発明の磁性トナー粒子は、結着樹脂と磁性粉とを含有し、さらに外添剤が添加されたものである。本発明では外添剤として脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンと疎水性シリカとを用いる。この場合の超微粒子酸化チタンは、比表面積が  $80 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、疎水化度が  $50 \sim 80$  重量%、アルミナ含有量が  $0.4 \sim 1.1$  重量%である。また、

磁性トナー粒子とキャリア粒子との混合比は、磁性トナー粒子 100 重量部に対しキャリア粒子 10~40 重量部である。

【0017】このように外添剤を用い、磁性トナー粒子とキャリア粒子との混合比を上記範囲とすることで、転写効率が良好で、長期にわたり高濃度、高画質画像を得ることができ、高温多湿下でも黒ベタムラの発生を抑制することができる。これに対し、比表面積が  $120\text{m}^2/\text{g}$  より大きくなると凝集しやすくなり、転写効率や画質低下の原因となり、またフィリングが発生する。

【0018】また、 $80\text{m}^2/\text{g}$  よりも小さくなると流動性が悪化し、磁性トナー粒子の搬送性が悪くなり、黒ベタムラが発生しやすくなる。

【0019】さらに、疎水化度が 50 重量%より小さくなると、各環境下における現像特性の安定性が保たなくなり、特に高温多湿時に濃度低下の発生が見られるようになる。また、80 重量%をこえると帯電の安定性が悪化し、特に低湿下で磁性トナー粒子がチャージアップしてしまう。このため転写効率が低下してしまう。

【0020】また、超微粒子酸化チタンのアルミナ含有量が 0.4 重量%未満になると脂肪酸の吸着量が低下し、さらに脂肪酸が 2 層吸着になり乾燥時凝結が起こり、粗大粒子が生成されてしまう。このため転写効率が低下し、画質の低下や黒ベタムラの発生が見られる。

【0021】なお、比表面積は BET 比表面積を意味し、エリアメーター（独ストレーライン社製）による定圧法によって測定された値である。

【0022】また、アルミナ含有量は蛍光 X 線装置による定量法によって測定された値である。

【0023】疎水化度は以下のように測定する。25ml 共栓付試験管に所定濃度（重量%）のメタノール溶液を 10ml 採取する。少量（約 10mg）の超微粒子酸化チタンを投入し、沈降の有無を確認する。2.5 重量%毎のメタノール溶液で試験し、沈降無重量%~沈降有重量%で疎水化度を表示し、これを疎水化度とする。

【0024】また、疎水性シリカのみの添加では、低温低湿下で磁性トナー粒子の負帯電性が増加する傾向があり、帯電が過大となってカブリが発生する。また、高温多湿下での画質の低下が見られ、黒ベタムラが発生する。一方、超微粒子酸化チタンのみの添加では、磁性トナー粒子の十分な流動性が得られず黒ベタムラの発生が見られる。また画質が低下してしまう。

【0025】また、磁性トナー粒子 100 重量部に対しキャリア粒子が 40 重量部をこえると、連続プリント時の画像濃度、カブリ、解像度の安定性が悪化してしまう。また、10 重量部未満となると、磁性トナー粒子の凝集による、白スジが発生しやすくなる。また連続プリントによる画質の低下や高温多湿下での黒ベタムラが発生してしまう。

【0026】本発明に用いる磁性トナー粒子の外添剤に

ついてさらに説明する。脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した疎水性超微粒子酸化チタンは比表面積  $80\sim120\text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度 50~80 重量%、アルミナ含有量 0.4~1.1 重量%のものである。

【0027】この場合脂肪酸アルミニウムによる表面処理に供せられる酸化チタンは、通常硫酸法によって得られたアナターゼであるが、ルチルであってもよい。そして、その一次粒子の平均粒子径は  $10\sim30\text{nm}$  程度であり、表面処理後においてもその一次粒子の平均粒子径は大きくとも  $20\sim40\text{nm}$  程度である。

【0028】表面処理の工程は、次のとおりである。すなわち、原料となる通常含水物である酸化チタンを分散調整し洗浄して乾燥後焼成し、この後分散し粉碎し、さらに分級する。この分級したものに脂肪酸アルミニウムを所定量添加して処理し洗浄して乾燥し、所定の熱処理、粉碎の工程を経て、上述の疎水性超微粒子酸化チタンが得られる。

【0029】この場合用いられる脂肪酸アルミニウムとしては特に制限はなく、次のような脂肪酸のアルミニウム化合物が使用できる。すなわち脂肪酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸等の不飽和脂肪酸などが挙げられる。

【0030】なかでも炭素数 15~20 の脂肪酸、とりわけ飽和脂肪酸が好ましく、具体的にはペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸などである。特にステアリン酸などが実用上好ましい。

【0031】磁性トナー粒子における脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンの添加量は 1 重量%未満であることが好ましく、さらには 0.05~0.9 重量%、特に 0.1~0.8 重量%であることが好ましい。このような添加量とすることで、本発明の効果が向上する。これに対し、添加量が多すぎると、トナーの導電度が高くなり、帯電が低下し、濃度低下の原因となりやすい。

【0032】また、本発明において外添剤として脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した超微粒子酸化チタンとともに用いられる疎水性シリカは公知のものを用いればよく、特に制限はない。必要に応じて、カップリング剤、シリコンオイル等で表面を処理したものを使

用してもよい。

【0033】疎水性シリカとしては、その平均粒子径（粒子が球状でないときは投影面積を円に換算したときの直径）が5～20nmであるものを用いることが好ましい。

【0034】また、磁性トナー粒子における疎水性シリカの添加量は0.1～5重量%、さらには0.3～2.0重量%であることが好ましい。このような添加量とすることで、本発明の効果が向上する。これに対し、添加量が多くなると低温低湿下で磁性トナー粒子の負帯電が過大になりカブリが発生しやすくなり、添加量が少なくなると磁性トナー粒子の十分な流動性が得られなくなる。

【0035】本発明の電子写真現像剤用の磁性トナー粒子には、疎水性シリカと疎水性超微粒子酸化チタンとともに、磁性粒子を外添剤として含有させることができる。

【0036】磁性トナー粒子における磁性粒子の添加量は0.1～10重量%程度とする。これにより現像バイアスにかかわらずカブリの発生を抑制することができ、良好な画像品質を得ることができる。

【0037】本発明の前述のような外添剤が添加された磁性トナー粒子の構成は少なくとも結着樹脂と磁性粉とを内添剤として含有するものであり、結着樹脂としては、例えば、従来トナーに用いられるものはいずれも使用可能であるが、特にスチレン系共重合樹脂が好適である。スチレン系共重合樹脂は、スチレン系単量体と共重合可能なビニル系単量体との共重合反応より得られるものである。

【0038】この場合、共重合可能な単量体としては、スチレンおよびその誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸 $\alpha$ -エチルヘキシル、アクリル酸 $\alpha$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 $\alpha$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどのアクリル酸エステル、またはメタクリル酸エステル類、その他、ビニルエステル類、エチレン系オレフィン類、エチレン系不飽和カルボン酸類などが挙げられる。

【0039】その他、ビニルエステル類、エチレン系オレフィン類、エチレン系不飽和カルボン酸類などが挙げられる。

【0040】この他、ポリエステル樹脂も使用可能である。ポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分の縮重合反応により得られるものである。

【0041】この場合の多塩基酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリ

ン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セベシン酸、メレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸に代表される、脂肪族ポリカルボン酸、脂環式ポリカルボン酸およびその無水物が挙げられる。

【0042】また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、ピナコール、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオールに代表される脂肪族ポリアルコール、芳香族ポリアルコール、脂環式ポリアルコールが挙げられる。

【0043】その他の樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレンなどが挙げられる。

【0044】これらの樹脂は、1種類だけを用いてもよいが、必要に応じて2種類以上混合して用いることもできる。

【0045】さらに、これらの樹脂の製造法としては、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法、熱重合法、接触重合法、高圧重合法、低圧重合法、およびこれらの重合法の適当な組み合わせなど、従来公知の重合法において製造が可能である。

【0046】一方、磁性粉としては、鉄、マンガン、コバルト、ニッケル、クロムなどの金属ないし、それらの合金や、酸化クロム、三二酸化鉄、四三酸化鉄、などの金属酸化物や、一般式 $MO \cdot Fe_2O_3$ （MはFe、Mn、Co、Ni、Mg、Zn、Cd、Ba、Li等の1価または2価の金属群より選ばれる1種または2種以上の金属）で表されるフェライトなど、従来より磁性材料として知られているものはいずれも使用可能である。

【0047】そして、磁性粉は、平均粒子径0.01～10 $\mu$ m、特に0.05～3 $\mu$ mであることが好ましい。平均粒子径が小さくなると、磁性トナー粒子の磁力が低くなるため、トナー落ちが発生する傾向にある。一方平均粒子径が大きくなると、画像濃度が低下し、画像品質が劣化する傾向にある。

【0048】この場合、平均粒子径は、下記の方法により測定する。BET一点法により島津科学機器製マイクロメリテックス フローソーブ2300形を用いて、比表面積（BET一点法） $S_w$ を実測する。そして、粒度と比表面積の関係から、以下の式に従い、平均粒子径Dを求めればよい。

$$【0049】 S_w = \left[ \sum n_i 4\pi (D_i/2)^2 \right] / \left[ \sum n_i \rho (4/3) \pi \cdot (D_i/2)^3 \right] = 6 / \rho \cdot D$$

$S_w$  : 比表面積

$D_i$  : 粒子径

$n_i$  : 粒子の数

$\rho$  : 粉体の密度

$$D = 6 / \rho \cdot S_w$$

また磁性トナー粒子中の磁性粉含有量は20～70重量%、特に30～60重量%であることが好ましい。磁性粉含有量が少なくなると、磁性トナー粒子としての磁力が低下するため、解像度の劣化、カブリの増大等の画像劣化が生じ、磁性粉含有量が多くなると、帯電性能が低下し画像濃度の低下および定着性が悪化する傾向にある。

【0050】本発明における磁性トナー粒子の平均粒子径は5～12 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、平均粒子径が大きくなると解像度が悪化し、高画質の画像が得られなくなり、平均粒子径が小さくなると、現像剤の流動性が悪化し現像剤が凝集しやすくなり画像品質が劣化する。

【0051】磁性トナー粒子の平均粒子径の測定には、コールターカウンタ法により、測定値の体積粒子径を算出し、その50%平均粒子径を平均粒子径とする。コールターカウンタ法においては、電解液としてイソトンII（コールターエレクトロニクス社製）を用い、例えばアパチャー径100 $\mu\text{m}$ のコールターカウンタT A-11（コールターエレクトロニクス社製）を用いて体積基準の測定を行う。

【0052】本発明における現像剤用の磁性トナー粒子には必要に応じて内添剤として荷電制御剤、およびその他の添加剤を含んでもよい。荷電制御剤は、帯電極性、帯電量等を制御するために、必要に応じて添加される。本発明では特開平3-256053号に記載されている重量平均分子量1,000～20,000の低分子量重合体の荷電制御剤を用いることが好ましい。このような荷電制御剤は磁性トナー粒子中0.05～10重量部程度であることが好ましい。

【0053】また、本発明における現像剤用の磁性トナー粒子には、金属錯塩アゾ系染料、ニグロシン系染料は含有されないことが好ましい。荷電制御剤のうち、金属錯塩アゾ系染料、ニグロシン系染料を含有した場合、特に現像剤中の初期トナー含有量を増加してトナーリッチにすると、トナー飛散、非画像部のカブリの増加や、濃度の低下、さらには、トナースペント等が生じやすいからである。このような、内添が好ましくない金属錯塩アゾ系染料、ニグロシン系染料については特開平2-72373号等に記載されている。

【0054】また、色調整顔料として0.1～10重量部のカーボンブラックを添加してもよい。

【0055】また、その他の内添される添加剤として

は、ワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン類またはシリコンオイルを用いることができる。ワックスは離型剤として、オフセット防止のために必要に応じて添加される。本発明では用いるワックスに特に制限はなく、公知の種々のワックス、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、シリコンワックス等を用いればよいが、これらは要求特性に応じて選択されるものである。これらのワックスの含有量はトナー粒子中0.5～20重量部であることが好ましい。

【0056】本発明における現像剤用の磁性トナー粒子は、内添剤を含有するトナー粒子に外添剤を添加し、ヘンシェルミキサーやV型ブレンダー等の高速混合機によって混合することにより製造することができる。

【0057】本発明の電子写真用現像剤は、磁性トナー粒子にキャリア粒子が混合されたものであるが、用いるキャリアの材質には特に制限はなく、鉄、マグネタイトや、各種フェライト等の各種軟磁性材料が使用可能である。

【0058】この場合、フェライトとしてはMg-Cu-Znフェライト、Ni-Znフェライト、Cu-Znフェライト等公知の種々の組成のいずれもが使用可能である。

【0059】これらのキャリア粒子は、必要に応じ、アクリル系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂等の皮膜を有してもよく、あるいは前述のトナー粒子と同様、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル系樹脂等のバインダーを含んでもよい。本発明の現像剤に含有されるキャリア粒子は、平均粒子径10～100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは、20～80 $\mu\text{m}$ のものであることが好ましい。平均粒子径が大きくなると、解像度が悪化し、トナー飛散による機内汚染が発生する傾向にある。また、平均粒子径が小さくなると、キャリア引きが発生する傾向にある。

【0060】この場合、平均粒子径とは、マイクロトラック法における測定値の体積粒子径算出50%粒子径で表したものである。すなわち、分散剤を使用して、水に分散させたサンプルを、例えばマイクロトラックSTD（7991-0）タイプ（LEEDS & NORTHRUP社製）を用いて、体積基準の測定を行って得られたデータから算出すればよい。

【0061】本発明の現像剤において、混合されるキャリア粒子は磁性トナー粒子100重量部に対し、前述のとおり、10～40重量部である。

【0062】なお、混合に際しては、ナウターミキサー、V型ブレンダー等を用いればよい。

【0063】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに挙げ、本発明を詳細に説明する。しかし、これらは、何ら本発明を限定するものではない。

【0064】以下の実施例および比較例において添加剤

として用いた疎水性超微粒子酸化チタンを表 1 に示す。

【表 1】

【0065】

表 1

	表面処理剤	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	疎水化度 (重量%)	アルミナ含有量 (重量%)
A	ステアリン酸アルミニウム	106.9	60.0	0.90
B	ステアリン酸アルミニウム	85.6	72.5	1.03
C	ステアリン酸アルミニウム	118.1	52.5	0.52
D*	ステアリン酸アルミニウム	130.5*	57.5	0.73
E*	ステアリン酸アルミニウム	71.2*	60.0	0.86
F*	ステアリン酸アルミニウム	109.9	42.5*	0.49
G*	ステアリン酸アルミニウム	93.2	85.0*	1.05
H*	ステアリン酸アルミニウム	101.4	52.5	0.31*
I*	ステアリン酸アルミニウム	102.7	57.5	1.29*
J*	環状シリコンオイル*	95.0	52.5	0.80
K*	アミノシラン*	98.0	52.5	0.81

\*本発明の範囲外

【0066】また、キャリア粒子の製造は以下のようにして行った。

## 【0067】キャリア粒子の製造

10. 5Mg(OH)<sub>2</sub> - 7. 5CuO - 20ZnO - 62Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成 (モル%) のものをミキサーに入れ、スラリー状態にして混合し、さらにアトライターにて粉碎した。これをスプレードライヤー造粒、乾燥し、さらに電気炉にて焼結を行った。ついで、シフター、風力分級機により、キャリア粒子 1 (平均粒子径 35  $\mu\text{m}$ )、キャリア粒子 2 (平均粒子径 50  $\mu\text{m}$ )、キャリア粒子 3 (平均粒子径 70  $\mu\text{m}$ ) を得た。

【0068】以上のものを用いて電子写真用現像剤を作成した。

## 【0069】実施例 1

トナー組成物：

- ・磁性粉 62 重量部
- ・スチレン-ブチルアクリル系樹脂 100 重量部
- ・ポリプロピレンワックス 5 重量部
- ・荷電制御剤 1. 5 重量部

外添剤：

(トナー組成物 100 重量部に対して)

- ・疎水性シリカ 0. 5 重量部
- ・疎水性超微粒子酸化チタン A 0. 1 重量部
- ・磁性粒子 3. 0 重量部

## 実施例 2

実施例 1 において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタン A を B に変更する以外は、実施例 1 と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は 10  $\mu\text{m}$  であった。

【0073】さらに、実施例 1 と同様にして得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径 50  $\mu\text{m}$  のキャリア粒子 2 を 25 重量部混合して、現像剤を作成した。

下記のトナー組成物をヘンシェルミキサーにて十分混合し、熱溶解混練機にて混練後、冷却し、ハンマーミルにて粗粉碎を行った。その後、ジェットインパクトミルにて微粉碎を行った後、過剰の微粉域を風力分級機にて除去後、ヘンシェルミキサーにて下記の外添剤を混合した。

【0070】その後、過剰の粗粉域を風力分級機にて除去し、所定の粒子径分布の磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は 10  $\mu\text{m}$  であった。

【0071】さらに、得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径 50  $\mu\text{m}$  のキャリア粒子 2 を 25 重量部混合して、現像剤を作成した。

## 【0072】

## 【0074】実施例 3

実施例 1 において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタン A を C に変更する以外は、実施例 1 と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は 10  $\mu\text{m}$  であった。

【0075】さらに、実施例 1 と同様にして得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径 50  $\mu\text{m}$  のキャリア粒子 2 を 25 重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0076】比較例1**

実施例1において、疎水性超微粒子酸化チタンAを除いた外添剤を添加する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0077】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0078】比較例2**

実施例1において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンAをDに変更する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0079】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0080】比較例3**

実施例1において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンAをEに変更する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0081】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0082】比較例4**

実施例1において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンAをFに変更する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0083】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0084】比較例5**

実施例1において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンAをGに変更する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0085】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0086】比較例6**

実施例1において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンAをHに変更する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0087】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0088】比較例7**

実施例1において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタン

AをIに変更する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0089】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0090】比較例8**

実施例1において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンAをJに変更する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0091】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0092】比較例9**

実施例1において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンAをKに変更する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0093】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0094】比較例10**

実施例1において、疎水性シリカを除き、疎水性超微粒子酸化チタンAの量を0.5重量部とした外添剤を添加する以外は、実施例1と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は10 $\mu$ mであった。

【0095】さらに、実施例1と同様にして得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0096】実施例4**

実施例1において得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径70 $\mu$ mのキャリア粒子3を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0097】実施例5**

実施例1において得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径35 $\mu$ mのキャリア粒子1を25重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0098】実施例6**

実施例1において得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を15重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0099】実施例7**

実施例1において得られた磁性トナー粒子100重量部と平均粒子径50 $\mu$ mのキャリア粒子2を35重量部混合して、現像剤を作成した。

**【0100】実施例8**

実施例1において、外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンAを0.1重量部から1.2重量部に変更する以外は、

実施例 1 と同様にして磁性トナー粒子を得た。この磁性トナー粒子の平均粒子径は  $10\mu\text{m}$  であった。

【0101】さらに、実施例 1 と同様にして得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径  $50\mu\text{m}$  のキャリア粒子 2 を 25 重量部混合して、現像剤を作成した。

【0102】比較例 1 1

実施例 1 において得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径  $50\mu\text{m}$  のキャリア粒子 2 を 5 重量部混合して、現像剤を作成した。

【0103】比較例 1 2

実施例 1 において得られた磁性トナー粒子 100 重量部と平均粒子径  $50\mu\text{m}$  のキャリア粒子 2 を 50 重量部混合して、現像剤を作成した。

【0104】（プリントテスト）上記のように、得られた現像剤を市販のレーザービームプリンター（6 枚／分機）にて 3000 枚のプリントテストを実施し、常温常湿（ $20^{\circ}\text{C}$  60%RH）下における初期および 3000 枚プリント時点の画像濃度、画像品質、ならびに高温多湿（ $32.5^{\circ}\text{C}$  80%RH）下における初期の画像濃度、画像品質（画質）、黒ベタムラを評価した。また、常温常湿での転写効率も評価した。

【0105】なお、評価は間欠プリント試験にて行った。

【0106】間欠プリント試験とは、プリンターにデータを送信してから再度送信するまで一定時間（数秒）間

隔をおいて送信を行い、その間プリンターは、不稼働状態になる試験方法のことを意味する。

【0107】測定ないし評価方法は以下のとおりとした。

【0108】画像濃度：反射濃度計（マクベス社）で測定し評価を行った。

【0109】転写効率：トナー消費量と関係する値であり、トナー消費量を  $A$ （g）、廃トナー量を  $B$ （g）とした場合下記式により算出される。

【0110】

$$\text{転写効率}(\%) = [(A - B) / A] \times 100$$

転写効率 70% 以上を良好と判断する。70% 以上は間欠プリントでない通常のプリント条件では 90% 以上のレベルに相当する。

【0111】画質：非画像のカブリ、トナーの飛び散り、文字の中抜け、解像度のトータルの評価で、◎を良好とし、×を不良とし、◎○△▲×の 5 段階評価を行った。なお、△が実用可能なレベルである。

【0112】黒ベタムラ：トナー搬送不良による黒ベタパターンの濃度ムラの評価で◎を良好とし、×を不良とし、◎○△▲×の 5 段階評価を行った。なお、△が実用可能なレベルである。

【0113】結果を表 2 に示す。

【0114】

【表 2】

表 2

	酸化チタン (重量部)	シリカ 添加量 (重量部)	常温常握					高温多湿		
			初期		3000枚		転写 効率 (%)	初期		
			濃度	画質	濃度	画質		濃度	画質	黒ベタ ムラ
実施例 1	A(0.1)	0.5	1.48	◎	1.46	◎	78.2	1.38	○	◎
実施例 2	B(0.1)	0.5	1.47	◎	1.48	○	78.6	1.40	◎	◎
実施例 3	C(0.1)	0.5	1.50	◎	1.44	◎	75.4	1.37	○	○
比較例 1***	—	0.5	1.45	○	1.36	△	65.1	1.35	▲	×
比較例 2	D(0.1)	0.5	1.47	◎	1.40	▲	60.5	1.34	○	△
比較例 3	E(0.1)	0.5	1.44	○	1.31	▲	63.0	1.30	△	▲
比較例 4	F(0.1)	0.5	1.46	○	1.38	○	67.2	1.16	×	×
比較例 5	G(0.1)	0.5	1.45	◎	1.34	▲	62.0	1.41	○	△
比較例 6	H(0.1)	0.5	1.42	○	1.31	△	58.4	1.30	▲	▲
比較例 7	I(0.1)	0.5	1.45	○	1.40	▲	63.1	1.34	○	△
比較例 8	J(0.1)	0.5	1.46	◎	1.32	▲	59.2	1.36	○	▲
比較例 9	K(0.1)	0.5	1.47	◎	1.35	△	63.7	1.33	○	▲
比較例 10	A(0.5)	—	1.25	▲	1.08	×	52.1	1.18	▲	×
実施例 4	A(0.1)	0.5	1.49	○	1.48	○	70.3	1.42	○	○
実施例 5	A(0.1)	0.5	1.43	◎	1.39	○	78.4	1.37	○	○
実施例 6	A(0.1)	0.5	1.48	◎	1.44	◎	72.4	1.42	○	○
実施例 7	A(0.1)	0.5	1.40	○	1.37	○	70.9	1.38	○	◎
実施例 8	A(1.2)	0.5	1.40	○	1.36	△	71.1	1.37	○	△
比較例 11**	A(0.1)	0.5	1.53	△	1.43	▲	73.1	1.44	△	▲
比較例 12**	A(0.1)	0.5	1.41	○	1.35	▲	60.1	1.35	△	○

\*\* キャリアとトナーとの量比が本発明の範囲外

\*\*\* このほか低温低湿(10℃20%RH)下でカブリ発生

【0115】表2から本発明の効果は明らかである。このほか、比較例1の現像剤では低温低湿(10℃20%RH)下でのカブリ発生が著しいものであった。

【0116】なお、実施例1～7において、磁性トナー粒子の外添剤の疎水性超微粒子酸化チタンを得る際の脂肪酸アルミニウムをステアリン酸アルミニウムからペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、アラキンの各アルミニウム化合物にそれぞれかえたところ、実施例1～7と同等の良好な結果が得られた。

【0117】

【発明の効果】以上述べたように本発明の電子写真用現像剤は、磁性トナー粒子に、疎水性シリカと、脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した分散性、流動性付与効果の優れた疎水性超微粒子酸化チタンとを含有させることにより流動性、帯電安定性の良好なものとなる。

【0118】よって、本発明の電子写真用現像剤は、転写効率が良好であり、長期にわたり安定した高濃度、高画質の画像を得られ、また、高温多湿時においても、黒ベタムラの発生しない画像を得ることができる。

**ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER**

Patent Number: JP10161342  
Publication date: 1998-06-19  
Inventor(s): YADA YOSHIO; ITO NAOKI  
Applicant(s): TDK CORP  
Requested Patent: ☐ JP10161342  
Application Number: JP19960334758 19961129  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/083; G03G9/08; G03G9/10  
EC Classification:  
Equivalents: JP3002426B2

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To ensure high transfer efficiency, to form a high density and high quality image over a long period of time and to prevent the occurrence of unevenness in a solid black part even at high temp. and humidity by specifying the specific surface area, etc., of superfine particle-shaped TiO<sub>2</sub> added to magnetic toner particles.

**SOLUTION:** Superfine particle-shaped TiO<sub>2</sub> made hydrophobic by surface treatment with a fatty acid salt of Al and hydrophobic silica as additives are added to magnetic toner particles contg. a bonding resin and magnetic powder. The TiO<sub>2</sub> has 80-120m<sup>2</sup>/g specific surface area, 50-80wt.% hydrophobic degree and 0.4-1.1wt.% alumina content. The magnetic toner particles are mixed with 10-40 pts.wt. carrier particles based on 100 pts.wt. of the toner particles. In the case of >40 pts.wt. carrier particles, stabilities of image density, fog and resolution deteriorate at the time of continuous printing. In the case of <10 pts.wt., the magnetic toner particles aggregate.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2